

НИТРОБЕНЗОЛЫ: СТРОЕНИЕ И СИЛОВЫЕ ПОЛЯ В КООРДИНАТАХ X_8^0

Федотова Е.И., Белик А.В.

Челябинский государственный университет
454001, г. Челябинск, ул. Бр Кашириных, д. 129

В качестве объектов исследования нами выбраны шесть простейших ароматических нитросоединений: нитробензол (I), о-динитробензол (II), п-динитробензол (III), п-аминонитробензол (IV), п-хлорнитробензол (V) и симм-нитробензол (VI) с целью установления влияния природы заместителей и их расположения на силовые поля молекул, в частности, на силовые постоянные связей.

Оптимизация молекул соединений проводилась с использованием базиса 6-31G(d,p) гибридного метода функционала плотности (DFT B3LYP). Полученные силовые поля в декартовых координатах переводились впоследствии в координаты X_8^0 . Данные координаты лишены недостатков естественных координат и весьма удобны при расчетах интенсивностей в колебательных спектрах.

Для каждой из молекул был составлен свой набор «векторов связей», количество которых равно $N-1$, где N - количество атомов в молекуле. Каждый из «векторов связей» определялся в собственной декартовой системе координат. Для исследований наибольший интерес представляют диагональные элементы матрицы силовых коэффициентов. Чтобы исключить влияние ориентации каждой из собственных координатных систем, вектор связи численно характеризовали величиной, представляющей след субматрицы 3×3 , которую впоследствии назвали обобщенным значением силового коэффициента «вектора связи».

Сравнивая эти обобщенные значения, было установлено, что введение в ароматическое кольцо второй нитрогруппы, приводит к снижению данной величины для C-C связей, при которых располагаются нитрогруппы. Связь C-NO₂ по сравнению с C-N имеет меньшее значение силовой постоянной во всех соединениях. Орто- и пара- расположение нитрогрупп не приводят к значительным изменениям данных величин.

Замещение одной нитрогруппы на атом хлора приводит к значительному снижению величины силовой составляющей для связи C-Cl по сравнению со связью C-NO₂, т.е. связь становится менее жесткой. Напротив, если заменить хлор на амино-группу, связь C-N приобретает большее значение для обобщенной силовой постоянной, чем C-Cl.

В качестве примера, отображающего отмеченные зависимости, на рисунке представлены обобщенные значения силовых коэффициентов для выбранных векторов связей в координатах X_δ^0 для молекул I и IV.

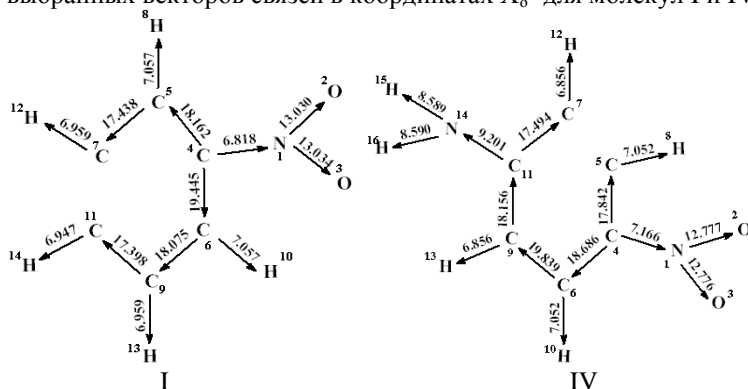


Рисунок. Вектора связей, значения силовых коэффициентов в координатах X_δ^0 для молекул I и IV (mdyn/Å)

СПИРО-БИС-ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ МЕТИЛ 1-АРИЛ-4,5-ДИГИДРО-4,5-ДИОКСО-3-ЦИННАМОИЛ-1Н-ПИРРОЛ-2-КАРБОКСИЛАТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИМЕТИЛ 2-(АРИЛАМИНО)ФУМАРАТОВ.

Филимонов В.О.⁽¹⁾, Силайчев П.С.⁽²⁾, Масливец А.Н.⁽²⁾

⁽¹⁾Пермский государственный национальный исследовательский университет

614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

⁽²⁾Естественнонаучный институт гермского государственного национального исследовательского университета

614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

В продолжение исследований нуклеофильных спиро-бис-гетероциклизаций моноциклических 1Н-пиррол-2,3-дионов [1-5] изучено взаимодействие метил 1-арил-4,5-дигидро-4,5-диоксо-3-циннамоил-1Н-пиррол-2-карбоксилатов (Ia-в) с диметил 2-(ариламино)фумаратами (IIa,б).

Установлено, что пирролдионы (Ia-в) реагируют с енаминами (IIa,б) с образованием диметил 1,7-диарил-3-гидрокси-2,6-диоксо-4-циннамоил-1,7-диазаспиро[4.4]нона-3,8-диен-8,9-дикарбоксилатов (IIIa-д).